



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 100 41 904.6

Anmeldetag: 25. August 2000

Anmelder/Inhaber: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Belagsverhinderung in Bauwerks-
entwässerungssystemen

IPC: C 02 F, E 03 C, E 03 F

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 13. Juni 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Mein

Verfahren zur Belagsverhinderung in Bauwerksentwässerungssystemen

Die Erfindung betrifft ein neues Konditionierungsmittel auf Basis von Polysuccinimid (PSI) zur Verhinderung von Ablagerungen in einem Bauwerksentwässerungssystem. Unter Bauwerken des Hoch- und Tiefbaus versteht man Infrastrukturanlagen wie z.B. Gebäude, Tunnelbauten, Stollen, Kavernen, Staumauern, Talsperren, Wasserkraftbauten, Erddämme, Stützmauern, Straßenbauten, Hangentwässerungsanlagen, Quelfassungen oder provisorische Baugruben.

10

Bei der Entwässerung von Bauwerken des Hoch- und Tiefbaus fallen Grund- und Sickerwässer an, die einen unterschiedlich hohen Gehalt an gelösten Wasserinhaltsstoffen aufweisen. Diese vorwiegend anorganischen Wasserinhaltsstoffe verursachen oft harte Ablagerungen. Beim Eintritt der Grund- und Sickerwässer in die Entwässerungssysteme verändern sich die physikalischen Bedingungen, und die ursprünglich gelösten Wasserinhaltsstoffe bilden harte, festhaftende Ablagerungen, welche in amorpher oder kristalliner Form vorliegen können. Diese Ablagerungen (Versinterungen) bestehen üblicherweise aus Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Calciumsulfat (Gips), Silikaten (SiO_2), Bariumsulfat und Eisenoxiden, alle gegebenenfalls in ihrer hydratisierten Form.

20

Q, Diese harten, festhaftenden Ablagerungen verkleinern den Abflussquerschnitt oder schließen ihn in Extremfällen ganz. In der Folge können die anfallenden Wassermengen nicht mehr frei abfließen, und es bilden sich Rückstaus, die große Schäden verursachen können.

25

Aus WO 94/19288 ist ein Verfahren zur Verhinderung von Ablagerungen in einem Bauwerksentwässerungssystem bekannt, das dadurch gekennzeichnet ist, dass dem abzuführenden Sicker- oder Grundwasser ein Konditionierungsmittel zugegeben wird, das ein Stabilisierungsmittel für Härtebildner und ein Dispergiemittel enthält.

30

Dabei kommen als Konditionierungsmittel unter anderem Maleinsäureanhydrid-Polymere und Copolymere zum Einsatz.

5 Nachteilig an dem im Stand der Technik aufgeführten Konditionierungsmittel ist die
Tatsache, dass die dazu verwendeten Härtebildner/Härtestabilisatoren und Disperga-
toren zu leicht vom Sickerwasser oder Grundwasser abtransportiert werden und es
folglich eines permanenten Eintrags weiterer Konditionierungsmittel bedarf. Es
bestand daher die Aufgabe, ein neues Konditionierungsmittel für die Bauwerksent-
wässerung, insbesondere die Entwässerung von Tunnel-, Brücken- und Straßenbau-
10 werken zu entwickeln, dessen Wirkungskorrelation zwischen Dispergiereigenschaf-
ten und Härtestabilisatoreigenschaften denen dem Stand der Technik deutlich über-
legen ist.

15 Die Lösung der Aufgabe und damit Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein
Konditionierungsmittel für Bauwerksentwässerungssysteme, dadurch gekennzeich-
net, dass diese einen wirksamen Gehalt an Polysuccinimid (PSI) enthalten, sowie ein
Verfahren zur Verhinderung von Ablagerungen in einem Bauwerksentwässerungs-
system, das dadurch gekennzeichnet ist, dass dem abzuführenden Sicker- oder
Grundwasser ein Konditionierungsmittel auf Basis von Polysuccinimid zugegeben
20 wird. Durch die Zugabe eines Konditionierungsmittels auf Basis von PSI zu dem zu
behandelnden Wasser kann das Aufwachsen der Kristallkeime verhindert werden.
Gleichzeitig wird die Bildung von harten Ablagerungen unmöglich.

25 Konditionierungsmittel für wässrige Systeme werden auf Grund ihrer Wirkungsweise
verschieden bezeichnet, z.B. als Dispergiermittel, Härtestabilisatoren, Schutzkolloide
und Kristallwachstumsdesaktivatoren. Dazu gehören auch Sequestrierungsmittel
(Komplexierungsmittel) und weitere grenzflächenaktive Stoffe (Tenside), gegebe-
nenfalls auch Biozide. Wichtig sind insbesondere Härtestabilisatoren, d.h. Verbind-
30 ungen, die zur Stabilisierung der Härtebildner in Entwässerungssystemen geeignet
sind und dabei das Kristallwachstum desaktivieren und meist auch grenz-
flächenaktive Eigenschaften aufweisen, und Dispergatoren (Dispergiermittel).

Dispergiermittel sind grenzflächenaktive Verbindungen, die ungelöste Feststoffteilchen im Wasser - auch im kolloidalen Bereich - dispergieren, d.h. fein verteilt halten. Konditionierungsmittel werden dem Bauwerksentwässerungssystem bevorzugt in wässriger Lösung in Mengen von 0,1 bis 100g/m³, insbesondere 0,5 bis 50 g/m³ Sicker- oder Grundwasser, zugegeben. Konditionierungsmittel können
5 einzeln oder in Mischung zur Anwendung kommen.

Härtestabilisatoren und Dispergatoren überschneiden sich oft in ihrer Wirkung. Daher sind Konditionierungsmittel bevorzugt auch Kombinationen von Härtestabilisatoren und Dispergatoren, wobei sich in der Regel ein höherer Wirkungsgrad
10 gegenüber dem getrennten Einsatz ergibt. Konditionierungsmittel können auch noch weitere geeignete Zusätze enthalten, wobei aber immer für die Behandlung des abzuführenden Sicker- oder Grundwassers entscheidend sein muss, dass durch den Einsatz eines spezifischen Konditionierungsmittels bzw. Konditionierungsmittelgemisches eine umweltgerechte Verhinderung von Versinterungen erreicht wird.
15

Das erfindungsgemäß im Konditionierungsmittel einzusetzende PSI zeigt eine sehr günstige Wirkungskorrelation von Dispergier- und Härtestabilisatoreigenschaften und wird in Verbindung mit einem slow-release-Effekt, d.h. allmählicher Freisetzung
20 des Wirkstoffs Asparaginsäure, in der Bauwerksentwässerung, insbesondere der Tunnelentwässerung eingesetzt.

PSI kann in großtechnischem Maßstab durch thermische Polymerisation von Maleinsäureanhydrid und Ammoniak oder deren Derivate hergestellt werden. Man erhält
25 dabei Asparaginsäure, woraus man durch Kondensation PSI erhält (siehe US-A 3,846,380; US-A 4,839,461; US-A 5,219,952 oder US-A 5,371,180).

Darüber hinaus erhält man PSI durch thermische Polymerisation von Asparaginsäure (US-A 5,051,401) gegebenenfalls in Gegenwart saurer Katalysatoren/Lösungsmittel
30 (US-A 3,052,5655).

PSI fällt bei der chemischen Synthese als Polymer mit einem mittleren Molgewicht von 500 bis 20.000, bevorzugt 3.000 bis 5.000, an. Polysuccinimid ist der chemische Vorläufer der Polyasparaginsäure, zu der es mit Wasser langsam hydrolysiert. Der pH-Wert der dabei entstehenden Lösung weist einen pH von 1 bis 4, bevorzugt 2 bis 3, auf. Hierdurch kommt nicht nur die gute stein- bzw. gleichzeitig dispergierende Wirkung der durch PSI freigesetzten Polyasparaginsäure gegenüber schwerlöslichen Calciumsalzen bzw. anderen schwerlöslichen Stoffen zum Tragen, sondern die resultierende saure Lösung führt aufgrund ihrer Säurewirkung auch zur direkten Auflösung eventuell gebildeter Calciumcarbonat-Inkrustationen. Vor allem in harten Gebirgswässern mit erhöhtem pH-Wert und damit verschärfter Inkrustationsproblematik zeigt PSI günstigerweise eine erhöhte Löslichkeit. Zudem ist Polysuccinimid wegen seiner langsamen Hydrolyse bei zugleich geringer Wasserlöslichkeit lange am Einsatzort wirksam und damit dem direkten Einsatz von Polyasparaginsäure deutlich überlegen.

Gegebenenfalls können neben PSI im erfindungsgemäßen Konditionierungsmittel weitere Härtestabilisatoren eingesetzt werden. Als zusätzliche Härtestabilisatoren können Verbindungen der Reihe anorganische kondensierte Phosphate, wie Alkalidi-, -tri- und -polyphosphate, organische Phosphorverbindungen, wie Organophosphonsäuren, z.B. 2-Methyl-propanphosphonsäure oder Hydroxyethylidendiphosphonsäure, Phosphatester, Polyphosphorsäureester, Aminophosphate, Amino-methylenphosphorsäuren, N-haltige Phosphonate, wie Aminophosphonate, Amino-alkylenphosphonsäuren, wie Aminotri(methylenphosphonsäure) oder Diethylentriamino-penta(methylenphosphonsäure), Poly(aminomethylen-phosphonate), oder Hydroxyethyl-ethylen(di(aminomethylen)-phosphonsäure), ferner Phosphonocarbonsäuren, z.B. Phosphonobutan-tricarbonsäure, Bernsteinsäureamid, Kohlehydrate, Polysaccharide, Glukonate, Polyglycoside, Polyglucoside und deren Derivate, Polyoxy-carbonsäuren deren Copolymere, oxidierte Kohlehydrate, wie oxidierte Zellulose, Stärke oder Dextrin, Proteine und andere Eiweißprodukte, wasserlösliche Polyaminosäuren, beispielsweise Polyasparaginsäure, Silikate, wie Alkalisilikate, Wasserglas und Zeolithe eingesetzt werden.

Auch die wasserlöslichen Salze der aufgeführten Säuren sind als Härtestabilisatoren neben PSI geeignet, bevorzugt die Natriumsalze.

5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt PSI zusammen mit Polyasparaginsäure im Konditionierungsmittel vor. Da PSI unter geeigneten Bedingungen Polyaspartat hydrolysiert, selber jedoch eher als hydrophob anzusehen ist, erhält man eine Depotwirkung an Härtestabilisator in der erfindungsgemäßen Formulierung im Sinne einer "slow-release" Formulierung.

10

Als Dispergatoren für die erfindungsgemäßen Konditionierungsmittel für Entwässerungssysteme von Bauwerken sind unter anderem geeignet: Tanninderivate, wie sulfitierte Tannine, Ligninsulfonate, sulfonierte Kondensationsprodukte des Naphthalins mit Formaldehyd, anionische Polyelektrolyte, z.B. Polymerisate auf Acrylatbasis, 15 wie Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyacrylamide und Copolymere von Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und Acrylamid, ferner P-haltige polymere Verbindungen, wie N-Phosphomethyl-makrocyclische Polyether oder phosphonomethylierte Oxyalkylenamine sowie Phosphinsäure-haltige Homo- und Copolymere von Acrylsäure und Acrylamid und oligomere Phosphinico-Bernsteinsäure-Verbindungen (wie 20 sie in der US-A 4 088 678 beschrieben werden). Weiter sind geeignet Polymere mit N-substituierten Amidfunktionen, z.B. sulfomethylierte oder sulfoethylierte Polyacrylamide und Polymethacrylamide und Copolymere bzw. Terpolymere mit Acrylsäure und Maleinsäureester, N-Butylacrylamid und dessen Copolymere und Acrylamidopropionsulfonsäure als Salz und deren Copolymere, ferner phosphinoalkylierte 25 Acrylamidpolymere und Copolymere mit Acrylsäure, Copolymere von Alkenen mit ungesättigten Dicarbonsäuren, und Polymere und Copolymere auf der Basis von Maleinsäure. Solche und ähnliche Verbindungen sind z.B. beschrieben in EP-A 225 596, EP-A 238 852, EP-A 238 853, EP-A 238 729, EP-A 265 846, EP-A 310 099, EP-A 314 083, EP-A 330 876 oder EP-A 517 470. Wasserlösliche Salze 30 entsprechender Säuren sind ebenfalls geeignet.

Weiterhin können dem erfindungsgemäßen Konditionierungsmittel auf Basis von PSI Sequestrierungsmittel zugegeben werden.

5 Als Sequestrierungsmittel (Komplexierungsmittel) im Entwässerungssystem eines Bauwerks eignen sich unter anderem Nitrilotriessigsäure, Citronensäure, Aethylendi-
amintetraessigsäure (EDTA), Aethercarboxylate und oxydierte Kohlenhydrate, wie
partiell hydrolysierte und oxydierte Stärke oder Dextrin.

10 Dem erfindungsgemäßen Konditionierungsmittel bzw. den Konditionierungsmittel-
gemischen können weitere Zusätze wie z.B. Aluminatverbindungen (siehe EP-A
302 522), Stabilisatoren, wie polyquaternäre Amine, z.B. Poly(dimethylamino-co-
epichlorhydrin) oder Poly(diallyldimethyl-ammoniumchlorid) (wie sie in der US-A
5 038 861 beschrieben sind), oder geeignete Tenside, wie z.B. Alkyl-aryl-sulfonate,
Polyvinylsulfonate, Natriummethoxymethylcellulose etc. zugegeben werden.

15 Wie bereits oben beschrieben, können den erfindungsgemäßen Konditionierungs-
mitteln zur Eindämmung des Wachstums von Mikroorganismen Biozide hinzugefügt
werden. Prinzipiell sind dafür alle gemäß den nationalen Vorschriften anzuwen-
denden Biozide geeignet. Als bevorzugte Biozide im Sinne der vorliegenden Erfin-
20 dung werden Phthalimidoperoxohexansäure, Dibenzoperoxid, Chlor-bromdimethyl-
hydantoin oder weitere organische Peroxide eingesetzt.

25 Die Anwendung der erfindungsgemäßen Konditionierungsmittel erfolgt in üblicher
Form wie beispielsweise Pulver oder Tabletten. Darüber hinaus sind aber auch
weitere Anwendungsformen möglich, die die Depotwirkung des PSI bzw. slow-
release Eigenschaft unterstützen in Form von wasserdurchlässigen oder selbst-
auflösenden Beuteln aus geeigneten synthetischen oder biologischen Materialien.

Beispiele

5 90 % PSI wurden mit 10 % Plamitinsäure innig vermischt und diese Mischung mittels einer Tablettiermaschine zu tablettenähnlichen Formkörpern verpresst. Diese Formkörper wurden bei einer Auflösegeschwindigkeit von 70 mg/h, Gewicht 50 g, in solchen Mengen eingesetzt, dass eine Konzentration in den Sickerwässern von ca. 0,1 bis 100 ppm/l gewährleistet war.

10 Ein weiteres Beispiel für neutrale Wässer enthielt 70 % PSI, 25 % PASP und 4,5 % Palmitin bzw. Stearinsäure und 0,5 % Dibenzoylperoxid.



Patentansprüche

1. Konditionierungsmittel für Bauwerksentwässerungssysteme, dadurch gekennzeichnet, dass diese einen wirksamen Gehalt an Polysuccinimid (PSI) enthalten.
5
2. Konditionierungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese dem Bauwerksentwässerungssystem in wässriger Lösung in Mengen von 0,1 bis 100 g/m³ zugegeben werden.
10
3. Konditionierungsmittel gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass neben PSI Härtestabilisatoren der Reihe anorganische kondensierte Phosphate, Phosphatester, Polyphosphorsäureester, Aminophosphate, Aminomethylenphosphorsäuren, N-haltige Phosphonate, insbesondere Aminoalkylenphosphonsäuren, Phosphonocarbonsäuren, Bernsteinsäureamid, Polysaccharide, Glukonate, Polyglycoside, Polyglucoside und deren Derivate, Polyoxycarbonsäuren deren Copolymere, Proteine, insbesondere Polyasparaginsäure oder Silikate eingesetzt werden.
15
4. Konditionierungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Dispergatoren der Reihe Tanninderivate, Ligninsulfonate, sulfonierte Kondensationsprodukte des Naphthalins mit Formaldehyd, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyacrylamide, Copolymere von Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und Acrylamid, Phosphinsäure-haltige Homo- und Copolymere von Acrylsäure und Acrylamid, oligomere Phosphinico-Bernsteinsäure-Verbindungen, sulfomethylierte oder sulfoethylierte Polyacrylamide und Copolymere bzw. Terpolymere mit Acrylsäure und Maleinsäureester, N-Butylacrylamid und dessen Copolymere, Acrylamidopropionsulfonsäure und deren Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Polymere und Copolymere, phosphinoalkylierte Acrylamidpolymere und Copolymere mit Acryl-
20
25
30

säure, Citronensäure, Aethcarboxylate oder oxydierte Kohlehydrate eingesetzt werden.

- 5 5. Konditionierungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Sequestrierungsmittel der Reihe Nitrilotriessigsäure, Citronensäure, EDTA, Aethcarboxylate oder oxydierte Kohlenhydrate eingesetzt werden.

- 10 6. Konditionierungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass diese weitere Zusätze enthalten.

- 15 6. Verfahren zur Verhinderung von Ablagerungen in einem Bauwerksentwässerungssystem, dadurch gekennzeichnet, dass dem abzuführenden Sicker- oder Grundwasser ein Konditionierungsmittel auf Basis von PSI zugegeben wird.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass dem Sicker- oder Grundwasser 0,1 bis 100 g/m³ Konditionierungsmittel auf Basis von PSI zugegeben wird.

- 20 8. Konditionierungsmittel gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass diese Zusätze Biozide sind.

- 25 9. Konditionierungsmittel gemäß der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass diese in Anwendungsformen angewandt werden, die die Depotwirkung des PSI bzw. seine slow-release Eigenschaft erhöhen.

Verfahren zur Belagsverhinderung in Bauwerksentwässerungssystemen

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Erfindung betrifft ein neues Konditionierungsmittel auf Basis von Polysuccinimid zur Verhinderung von Ablagerungen in einem Bauwerksentwässerungssystem.